



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re patent application

Takemasa Yasukawa

Attorney Docket No: PTGF-03064US

Serial No.: 10/529,254

Group Art Unit: 2823

Filing Date: March 25, 2005

Examiner: Kebede, Brook

For: WHITE LIGHT EMITTING DEVICE

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

PRIOR ART SUBMISSION

Sir:

For the possible benefit of anyone subsequently evaluating the scope and/or validity of the above patent, it is respectfully requested that the following reference cited in the corresponding Chinese Office Action dated February 2, 2007, be placed in the file wrapper:

1. Chinese Patent Publication 1349262 A, dated May 15, 2002.

The undersigned has not reviewed the teachings of these references in detail and thus, makes no representations concerning their relevancy or materiality.

No fees are believed to be necessary, however, please charge any deficiencies in fees and credit any overpayment of fees to Attorney's Deposit Account No. 50-0481.

Respectfully submitted,

Date: 3/30/07
McGinn IP Law Group, PLLC
8321 Old Courthouse Road, Suite 200
Vienna, VA 22182-3817
(703) 761-4100
Customer No. 21254


John W. Fitzpatrick
Registration No. 41,018

Sean M. McGinn
Registration No. 34, 386

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 33/00

C09K 11/00 C09K 9/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01138578.2

[43] 公开日 2002 年 5 月 15 日

[11] 公开号 CN 1349262A

[22] 申请日 2001.10.14 [21] 申请号 01138578.2

[30] 优先权

[32] 2000.10.17 [33] DE [31] 10051242.9

[71] 申请人 皇家飞利浦电子有限公司

地址 荷兰艾恩德霍芬

[72] 发明人 T·于斯特尔 C·R·隆达 W·迈尔
P·施米德特 V·U·维勒

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

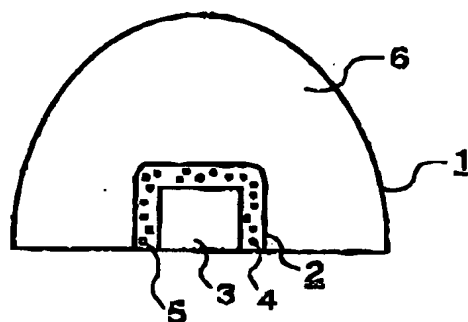
代理人 刘元金 罗才希

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 有包膜荧光粉的发光器件

[57] 摘要

本发明公开了一种含有发光二极管和荧光粉层的发光器件(1)。为了延长该发光器件(1)的使用寿命,荧光粉层(2)中的荧光粉(4)有防水包膜。



知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

01.10.19

权 利 要 求 书

1. 一种发光器件(1), 它具有至少一个发光二极管(3)和荧光粉层(2), 该荧光粉层(2)包含至少一种包膜的荧光粉(4)。
- 5 2. 如权利要求1的发光器件, 其特征在于涂层选自包含有机材料、无机材料和玻璃材料的组中。
3. 如权利要求2的发光器件, 其特征在于有机材料选自包含乳胶和聚有机硅氧烷的组中。
4. 如权利要求2的发光器件, 其特征在于玻璃材料选自包含硼硅酸盐、磷10 硅酸盐和碱金属硅酸盐的组中。
5. 如权利要求2的发光器件, 其特征在于无机材料选自包含氧化物、硼酸盐、磷酸盐、以及这些材料的组合的组中。
6. 如权利要求5的发光器件, 其特征在于磷酸盐是正磷酸盐 MPO_4 , 其中M选自包括Al、La、Sc、Y和Lu的组中, 或是链长n在 $10^1 \sim 10^6$ 之间并且组成15 为 $(M_{0.5}PO_3)_n$ 的多磷酸盐, 其中M选自Ca、Sr和Ba的组中。
7. 如权利要求1的发光器件, 其特征在于荧光粉(4)选自包含氧化物荧光粉、硫化物荧光粉、铝酸盐荧光粉、硼酸盐荧光粉、钒酸盐荧光粉和硅酸盐荧光粉的组中。
8. 如权利要求7的发光器件, 其特征在于铝酸盐荧光粉选自包含20 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, $(Y,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$ 和 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu,Mn$ 的组中。
9. 如权利要求7的发光器件, 其特征在于硫化物荧光粉选自包含 $SrS:Eu$ 、 $SrGa_2S_4:Eu$ 、 $(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu$ 、 $SrY_2S_4:Eu$ 、 $(Ca,Sr)S:Eu$ 、 $(Mg,Ca)S:Eu$ 、 $SrS:Ce$ 、 $CaS:Ce$ 、 $CaLa_2S_4:Ce$ 和 $CaS:Ce,Bu$ 的组中。
10. 上述权利要求中的任何一种发光器件, 其特征在于荧光粉层(2)含有25 用 SiO_2 和硅酸盐包膜的 $SrS:Eu$ 。

有包膜荧光粉的发光器件

30 该目的是通过具有至少一个发光二极管和荧光粉层的发光器件来实现的, 上述荧光粉层包含一种包膜的荧光粉。

01-10-19

由空气中的湿气导致的降解可通过在荧光粉颗粒上涂覆致密的防水膜来抑制。

优选的涂层选自包含有机材料、无机材料和玻璃材料的组中。

优选的有机材料选自包含乳胶和聚有机硅氧烷的组中。

5 此外优选的玻璃材料选自包含硼硅酸盐、磷硅酸盐和碱金属硅酸盐的组中。

此外优选的无机材料选自包含氧化物、硼酸盐、磷酸盐，以及这些材料的组合的组中。

10 这些有机、玻璃型或无机材料在荧光粉颗粒上形成了薄的不溶于水的涂层，它们不与荧光粉反应，并且 UV 辐射或波长在 410-450nm 之间的辐射不会使它们降解。而且，它们是无色的，因而不会影响荧光粉的色度值。

一种有利的实施方式，其特征在于磷酸盐是正磷酸盐 MPO_4 ，其中 M 选自包含 Al、La、Sc、Y 和 Lu 的组中；或是链长 n 在 $10^1 \sim 10^6$ 之间并且组成为 $(M_nPO_3)_n$ 的多磷酸盐，其中 M 选自 Ca、Sr 和 Ba 的组中。

15 上述磷酸盐在荧光粉上形成了特别令人满意的具有致密表面的密闭膜。

优选的荧光粉选自包含氧化物荧光粉、硫化物荧光粉、铝酸盐荧光粉、硼酸盐荧光粉、钒酸盐荧光粉和硅酸盐荧光粉的组中。

上述荧光粉与适当的激活剂合并可以有效地将UV辐射或蓝光转换成波长较长的可见光。

20 选自包含 $Y_3Al_5O_{12}:\text{Ce}$ 、 $(Y,\text{Gd})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 和 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu},\text{Mn}$ 的组中的铝酸盐荧光粉是优选的。

尤其是, 具有特殊涂层的 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 当用蓝光激发时是高效的发黄光的荧光粉。

25 选自包含 SrS:Eu 、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Eu}$ 、 $(\text{Sr,Ca,Ba})(\text{Al,Ga})_2\text{S}_4\text{:Eu}$ 、 $\text{SrY}_2\text{S}_4\text{:Eu}$ 、 $(\text{Ca,Sr})\text{S:Eu}$ 、 $(\text{Mg,Ca})\text{S:Eu}$ 、 SrS:Ce 、 CaS:Ce 、 $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ 和 CaS:Ce,Eu 的组中的硫化物荧光粉是特别优选的。

尤其是含有硫化物例如 SrS:Eu 的荧光粉可被空气中的湿气水解, 其反应方程式为



30 因此相应地通过包膜, 优选用硅酸盐包膜使其稳定。

01.10.19

特别优选的荧光粉层包含用 SiO_2 和硅酸盐包膜的 SrS:Eu 。

发明详述

下面将参考附图和四个实施方式详细地解释本发明，其中：

图 1 表示一个发光器件。

- 5 如图 1 所示，在最简单的情况下，发光器件 1 包括一个可发射 UV 辐射或蓝光的二极管 2 以及涂覆于二极管 3 上的荧光粉层 2。此实施方式中荧光粉层 2 含有一个透明层 5，该透明层 5 中包含具有防水涂层的荧光粉 4。透明层 5 的材料可以是，例如，聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、环氧树脂、聚丙烯、聚碳酸酯或一些其它的聚合物。
- 10 作为一种大规模生产的制品，这样的发光器件 1 通常被封装在环氧外壳 6 中，即那里模压的环氧树脂透镜。该透镜用于改善从发光器件 1 发出的光的导向。此实施方式中的荧光粉层 2 可选择性地涂覆于透明层 5 和环氧外壳 6 之间。该荧光粉层也可作为一种涂层涂覆在环氧外壳 6 的外部。此时，荧光粉层 2 可包含由包膜的荧光粉 4 制备出的荧光粉。另外一个实施方式中，荧光粉层 2 由
- 15 环氧树脂和添加的包膜荧光粉 4 形成。该实施方式中荧光粉层 2 形成了环氧外壳 6。

例如，如果该发光器件要发白光，则荧光粉层将含有一种发红光、发蓝光和发绿光的荧光粉的物理混合物。

- 大尺寸的平面显示器可以很容易地通过发光二极管 3 的阵列制得。发光二
- 20 极管 3 的此阵列可以用压印有荧光粉层 2 的玻璃板罩着。该荧光粉层 2 含有发

- 发 UV 光的二极管 3 可含有，例如， InGaN 或 GaN 。该 UV 发光二极管 3 的最大发射波长在 370–410nm 之间，其半宽度值 $\text{FWHM} < 50\text{nm}$ 。发出的蓝光
- 25 波长在 410–450nm 之间的二极管 3 可含有，例如， InGaN/AlGaN 结构。为发
- UV 或蓝光的二极管 3 提供了电能供应装置以维持光的发射。这些装置包含至少
- 两个电极。

- 用于荧光粉层 2 的荧光粉可以是，例如，氧化物荧光粉、硫化物荧光粉、
- 30 铝酸盐荧光粉、硼酸盐荧光粉、钒酸盐荧光粉或硅酸盐荧光粉。尤其是，可用
- 下面的荧光粉： $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Y},\text{Gd})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu},\text{Mn}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu},\text{Bi}$ 、 $\text{YVO}_4:\text{Eu},\text{Bi}$ 、 $\text{YBO}_3:\text{Ce},\text{Tb}$ 、 $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 、

01.10.19

$\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{SrS}:\text{Eu}$ 、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr},\text{Ca},\text{Ba})(\text{Al},\text{Ga})_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca},\text{Sr})\text{S}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Mg},\text{Ca})\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{SrS}:\text{Ce}$ 、 $\text{CaS}:\text{Ce}$ 、 $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 或 $\text{CaS}:\text{Ce},\text{Eu}$ 。

荧光粉 4 的颗粒上包覆着薄的均匀防水层。防水层的厚度通常为 $0.001\sim 0.2\mu\text{m}$ ，它如此薄以致于光子可以穿过而基本没有什么能量损失。

5 进行包膜可用不同的方法，这将取决于所用的包膜材料。

用乳胶对荧光粉 4 包膜时，将乳胶溶解于有机溶剂中。然后使荧光粉 4 悬浮在该溶液中。通过加入一种乳胶不溶解于其中的溶剂将乳胶沉积在荧光粉 2 的颗粒上。过滤并干燥包膜的荧光粉后，将乳胶在更高的温度下熔化。

10 将聚硅氧烷与荧光粉 4 直接混合可得到用聚硅氧烷包膜的荧光粉。或者也可将聚硅氧烷先溶于有机溶剂中，随后将荧光粉 4 悬浮于该溶液中。溶剂蒸发后，可用热引发、催化引发或自由基引发使粘附在荧光粉 4 颗粒上的聚硅氧烷交联。

15 为了从硼硅酸盐、磷硅酸盐或碱金属硅酸盐生产玻璃型涂层，将硅酸盐的胶体溶液，例如硅酸钾或硅酸钠加入氢氧化铵溶液中。加入荧光粉 4 后，激烈搅拌得到的混合物。将包膜的荧光粉 4 过滤出来并且在 100°C 下干燥。

在有些情况下，除硅酸盐材料外还含有 SiO_2 的涂层可能会更有利。为生产这种涂层将硼硅酸盐、磷硅酸盐或碱金属硅酸盐的胶体溶液加入氢氧化铵溶液中。加入荧光粉 4 后，将溶于乙醇中的正硅酸四乙基酯溶液加入该混合物中，激烈搅拌得到的混合物。将包膜的荧光粉 4 吸干并且在 100°C 下干燥。

20 为了增强稳定性，也可提供第二包膜层。为了达到此性能，同上所述将硼硅酸盐、磷硅酸盐或碱金属硅酸盐的胶体溶液加入氢氧化铵溶液中。首先将已包膜的荧光粉 4 加入该混合物中，随后加入溶于乙醇中的正硅酸四乙基酯溶液。经激烈搅拌后，将二次包膜的荧光粉 4 吸干并且在 100°C 下干燥。

25 为了用无机材料进行包膜，制备了含有所需包膜材料，例如氧化物、硼酸盐、磷酸盐或这些包膜材料组合的悬浮液。

另外，根据本发明，悬浮液中也可含有包膜材料的前体，随后通过热处理将它们转变成所需要的颗粒。因此，例如含有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的悬浮液可先包覆在荧光粉 4 颗粒上，接着通过热处理将它们转变成 MgO 层。

30 用氧化物例如 MgO 、 Al_2O_3 、或 SiO_2 包膜时，所用的起始化合物是一种水溶性金属盐，尤其是水溶性硝酸盐、醋酸盐、乙酰丙酮或柠檬酸盐。将这些金

01.10.19

实施例。

实施例1

首先将溶于 40.0ml 无水乙醇中的 30.0g 正硅酸四乙基酯(TEOS)与 0.864ml 0.1M 的 HCl 混合。在回流条件下将得到的反应混合物加热 24h。接着通过蒸馏
5 将未浓缩的 TEOS 和乙醇除去。

10.0g SrS:Eu 悬浮在 50.0ml 无水乙醇中。将预先已浓缩的 2.04g 的 TEOS 加入到此悬浮液中，并且将得到的混合物搅拌 15 分钟。真空蒸馏去除溶剂后，将所得的用 TEOS 包膜的 SrS:Eu 暴露在 80°C 温度下含有水蒸气的气氛中。 SiO_2 包膜层的厚度为 100nm。

10 表 1 表明将 SrS:Eu 荧光粉颗粒用厚度为 100 nm 的 SiO_2 层包膜后其量子效率仅稍有减小。

表 1: SrS:Eu 和用 SiO_2 包膜的 SrS:Eu 的量子效率(Q.E.)、吸收率(Abs.)、以及表面组成。

	QE	Abs.	Sr	S	O	Si	C
	[%]	[%]	[at.%]	[at.%]	[at.%]	[at.%]	[at.%]
SrS:Eu	100	76.4	16.3	14.2	66.3	—	3.2
SiO_2 -SrS:Eu	97	77.6	—	—	46.3	12.5	41.2

15 之后用发射蓝光的二极管 3 和包含用 SiO_2 包膜的 SrS:Eu 荧光粉层 2 制作发光器件 1。为此，用聚丙烯酸酯透明层 5 环绕 InGaN/AlGaIn 二极管 3。透明层 5 还包含有用 SiO_2 包膜的 SrS:Eu 作为荧光粉 4。随后将发光器件 1 封装在环氧外壳 6 中。

实施例 2

20 250 g 氨与 750 g 水混合，将 2.5 g 胶体硅酸钾溶液（硅酸钾的重量百分数为 15%）加入此混合物中。接着加入 60 g SrS:Eu，并且激烈搅拌得到的悬浮液。溶于 750ml 乙醇中的 10 ml 正硅酸四乙基酯溶液在少于 15 分钟的时间内滴入悬浮液中。所得的反应混合物在室温下搅拌 90 分钟。将包膜的 SrS:Eu 过滤并在 100°C 下干燥。然后将包膜后的荧光粉再次悬浮在由溶于 750 g 水中的 250
25 g 氨与 2.5 g 胶体硅酸钾溶液组成的混合物中。将 1 升乙醇，然后是 500ml 乙醇中的 10 ml 正硅酸四乙基酯混合物陆续滴加到该悬浮液中。得到的反应混合物

01.10.19

说明书附图

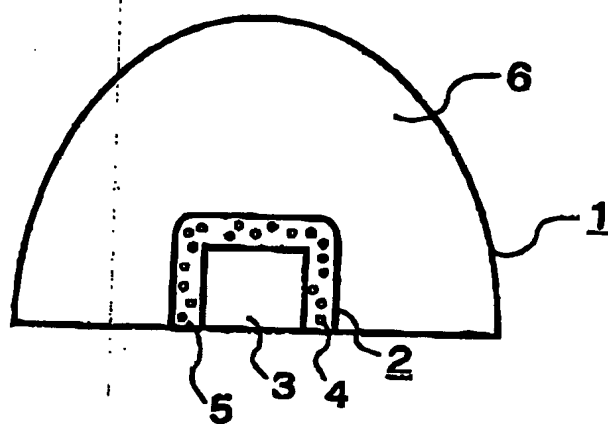


图 1